

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-1924

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 B 67/50
G 0 3 G 5/06

識別記号 Z 7306-4H
3 7 1 9221-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全9頁)

(21)出願番号

特願平4-157891

(22)出願日

平成4年(1992)6月17日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 渡邊 一雅

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

社内

(72)発明者 伊丹 明彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

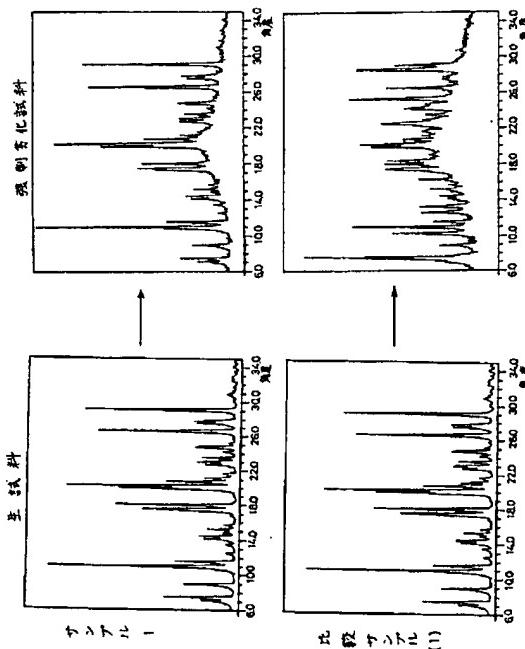
社内

(54)【発明の名称】チタニルフタロシアニン結晶分散液

(57)【要約】

【目的】感度がよく、かつ湿度依存性の少ないチタニルフタロシアニン結晶の安定な塗布液の提供と、コストの安い感光体の提供。

【構成】隣接OH基をもった化合物を特定のチタニルフタロシアニン結晶の分散液に添加する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 隣接OHを有する炭素数3以下の化合物(隣接ジオール化合物)を付加したことを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶の分散液。

【請求項2】 隣接OHを有する化合物がエチレングリコールまたはプロピレングリコールである事を特徴とするチタニルフタロシアニン付加体の分散液。

【請求項3】 エチレングリコールとチタニルフタロシアニン付加体がCu K α に対するX線回折スペクトルにおいてブレーグ角(2θ±0.2)の少なくとも7.4, 11.0, 17.9, 20.1, 26.5, 29.0度にピークを有する結晶である事を特徴とする請求項1又は2記載の分散液。

【請求項4】 1,2-プロパンジオールとチタニルフタロシアニン付加体がCu K α に対するX線回折スペクトルにおいてブレーグ角(2θ±0.2)の少なくとも12.9, 16.2, 24.4, 26.6度にピークを有する結晶である事を特徴とする請求項1又は2記載の分散液。

【請求項5】 プロピレングリコールとチタニルフタロシアニン付加体がCu K α に対するX線回折スペクトルにおいてブレーグ角(2θ±0.2)の少なくとも6.9, 7.3, 16.0, 26.6度にピークを有する結晶である事を特徴とする請求項1又は2記載の分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はチタニルフタロシアニン顔料の分散液に関する。特にプリンタなどに使用され、LED光、半導体レーザ光に対して有効な電子写真感光体素材の分散液に関する。

【0002】

【従来技術】近年、電子機器の発達は著しいものがあり、コンピュータからのアウトに使うプリンタやデジタル複写機の需要が高まっている。これらの機器は光源に半導体レーザやLEDを使う関係で赤から近赤外光に感応する感光体が必要である。

【0003】これには従来のセレン系などの無機感光体では不十分であり、フタロシアニン類を分散した有機感光体(OPC)が数多く検討されている。

【0004】フタロシアニン類はその結晶型によって光電子特性が異なることが知られており、中でも27.2度と9.6度にピークを持つことが特徴なY型チタニルフタロシアニンは0.94と言う高い光量子効率を有する優れた素材である(Japan Hardcopy 89, 論文集 103, (1989))。しかしながらこの素材は湿度によって感度が多少影響を受けると言う欠点があった。この原因について幾つかの考えがある。藤巻らはY型結晶の優れた物性を研究するうち、この素材が加熱または乾燥室素雰囲気による可逆的な脱水処理によって光量子効率の低下が起きることを見出だした。これは常温常湿度で水を再吸収すると再び回*

| | |
|-----------|-----|
| 隣接ジオール化合物 | 結晶型 |
| エチレングリコール | E型 |

2

*復する事からY型粒子は水を吸着した結晶であり、分子が光が当たって生じたチタニルフタロシアニン励起子からのホールと光電子の解離を帮助する。そのことがY型チタニルフタロシアニンの高感度の一原因あり、かつ低湿度で感度低下を起こす原因ではないかと推測している(Y.Fujimaki : I S & T's 7th International Congress on Advance in Nonimpact Printing Technologies, Paper Summaries, 269, (1991))。その考え方からすれば水の代りにOH基を持った化合物を付加させれば同様の効果があると期待される。我々はエチレングリコール、プロピレングリコールなどの隣接OH基を持つ化合物の存在下にアモルファスのチタニルフタロシアニンを結晶変換して目的とするチタニルフタロシアニン付加体を得た。これらの物は予期した通り高感度でかつ湿度依存性のない優れた感光体を与えた。しかしながら、これらの結晶は粉体、あるいは溶媒のない完成された感光体中では安定であるものの分散液中では安定結晶とは言い難く、分散液中で長期間保存されると他の結晶型が混って性能が劣化してくる問題がある。研究段階でスプレー塗布などの技術で感光体ドラムの製造を行う場合は分散液の大部分を消費するので問題がない。しかし将来は扱置き、現在行われているディブ(浸漬)塗布では塗布液の極く一部がドラムに付着持去されるのみで残余の塗布液の保存性が製造コストに占める割合は大きい。

10

20

30

40

40

【0005】

【発明の目的】本発明の目的は上記した事情に鑑み、感度がよく、かつ湿度依存性の少ないチタニルフタロシアニン結晶の安定な塗布液を提供し、もってコストの安い感光体を提供する事にある。

【0006】

【発明の構成とその作用】本発明の目的は隣接OH基をもった化合物を特定のチタニルフタロシアニン結晶の分散液に添加することによって達せられた。特定のチタニルフタロシアニン結晶とは隣接OHを含む化合物(以下、隣接ジオール化合物)との付加体の事である。付加していることは、そのチタニルフタロシアニン結晶を熱分析(TG)すると沸点よりも100°C以上高い温度で重量減少が見られ、その隣接OH類を放出することから分かる。重量減少分からは隣接ジオール化合物/チタニルフタロシアニン=1/2である。

【0007】本発明の隣接ジオール化合物のチタニルフタロシアニン付加体の例としては次のようなものがあげられるが、これらに限られるものではない。

【0008】以下、隣接ジオール化合物、結晶型名称、X線回折スペクトルでの2θピークとを組にして列記する。結晶型名称は整理の都合上、下記仮称を用いた。

【0009】

X線回折ピーク(度)

7.4, 11.0, 17.9, 20.1, 26.5, 29.0

| | | |
|--------------|-----|------------------------|
| 3 | | 4 |
| 1,2-プロパンジオール | Q1型 | 12.9, 16.2, 24.4, 26.6 |
| | Q2型 | 6.9, 7.3, 16.0, 26.6 |

上記のX線回折スペクトルは次の条件で測定した。

【0010】

| | |
|--------|------------|
| X線管球 | Cu |
| 電圧 | 40.0 kv |
| 電流 | 100 mA |
| スタート角度 | 6.00 deg. |
| トップ角度 | 35.00 deg. |
| ステップ角度 | 0.020 deg. |
| 測定時間 | 0.50 sec. |

本発明の分散液はこれらチタニルフタロシアニンのジオ*

TiOPc + ジオール化合物

この系に微量なジオール化合物が添加されると平衡が右に偏倚するものと思われる。

【0012】本発明の分散液は高分子バインダを使うことができる。バインダとしては例えばポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-1,4-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-1-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール樹脂、ポリカーボネートZ樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などを挙げることができる。これらのバインダは単独での使用の他、2種以上の混合物として使用することもできる。分散液に用いられる溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、トルエン、ジクロルベンゼン、ジクロルメタン、ジクロルエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソブロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチルなどを上げることができる。分散液を作る手段としてはサンドグラインダ、ボールミル、超音波など良く知られた手段を用いる事ができる。

【0013】

【実施例】以下合成例、実施例を説明する。

【0014】(合成例1; E型TiOPc結晶の合成)
(TiOPc-Aモルファス品の合成) 1,3ジイミノイソインドリン; 29.2gをオルトジクロルベンゼン200mlに分散し、チタニウムテトラ-n-ブトキシド; 20.4gを加えて窒素雰囲気下に150~160°Cで5時間加熱した。放冷後、析出した結晶を濾過し、クロロホルムで洗浄、2%塩酸水溶液で洗浄、水洗、メタノール洗浄して、乾燥の後26.2g(91.0%)の粗チタニルフタロシアニンを得た。

このものの結晶型を図1に示す。ついでこの粗チタニルフタロシアニン 20.0gを5°C以下で濃硫酸 200ml中で1

10

20

30

40

50

*ール化合物付加体の分散液に該ジオール化合物を添加して安定性向上を狙ったものである。該ジオール化合物の添加時期は顔料の分散前でも良いし、分散後に添加しても良い。該ジオール化合物の添加量は全溶媒に対して0.01%もあれば良く、好ましくは0.1~5%である。実施例で説明するが安定化効果には著しいものがある。即ちチタニルフタロシアニンのジオール化合物付加体は準安定状態で分散液中で下式のような平衡状態にある。

【0011】

↔ TiOPc付加体

時間攪拌して溶し、これを20°Cの水4lに注ぎ込む。析出した結晶を濾過し、水で充分に洗ってウェットベースト品 180gを得た。このものを乾燥し、粉末とした結晶型は図2に示すごとく、アモルファス状態である。

【0015】(本発明のE型TiOPc結晶の合成) フラスコにテトラヒドロフラン 100mlとエチレングリコール 50mlをとり、これに上記のクロルフリー-TiOPc-Aモルファス乾燥粉末8gを加えた。ついでこの混合物を室温で10時間攪拌した。ついで、これをメタノール 800mlに注いで結晶を析出させた。濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥して目的とするチタニルフタロシアニン結晶 8.4gを得た。図3に示す。プラグ角2θ; 7.4, 11.0, 17.9, 20.1, 26.4, 29.0度にピークを有する(E型結晶)である。

【0016】(合成例2; Q1型TiOPcの合成) フラスコにオルトジクロルベンゼン 100mlと1,2-プロパンジオール 50mlをとり、これに上記のチタニルフタロシアニン-Aモルファス乾燥粉末8gを加えた。ついでこの混合物を室温で10時間攪拌した。一夜放置後、これをメタノール 800mlに注いで結晶を析出させた。濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥して目的とするチタニルフタロシアニン結晶 8.4gを得た。図4に示す。プラグ角2θ; 26.6度に最大ピークを有するがその他に12.9, 16.2度にピークを有する結晶(Q1型結晶)である。

【0017】(合成例3; Q2型TiOPcの合成) フラスコにオルトジクロルベンゼン 100mlと1,2-プロパンジオール 50mlをとり、これに合成例1の方法で得たチタニルフタロシアニン-Aモルファス乾燥粉末8gを加えた。ついでこの混合物を7時間加熱還流させた。放冷後、これをメタノール 800mlに注いで結晶を析出させた。濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥して目的とするチタニルフタロシアニン結晶 8.4gを得た。図5に示す。合成例1と同様にプラグ角2θ; 26.6度に最大ピークを有するがその他に6.9, 7.3, 11.2, 12.9, 16.0度にピークを有する結晶(Q2型結晶)である。

【0018】実施例1

合成例1で得た本発明のクロルフリー-E型チタニルフタ

5

ロシアニン（以下TiOPc）結晶（図3）2部、ブチラール樹脂（「BX-1」積水化学社製）1部、メチルエチルケトン100部（wt）をサンドグラインダで粉碎分散して分散液を得た。長期使用時で吸湿する事を予想し、これに水0.5部を加えた。これにエチレングリコール0.5部を添加し本発明の分散液（サンプル1）を得た。比較の為、エチレングリコールを添加していない分散液（比較サンプル（1））と共に60°Cの恒温ボックスで2週間強制劣化試験をした。分散液をスライドガラス上に塗布し、X線回折スペクトルを測定した。結果を図6に示す。本発明のエチレングリコールを添加した分散液サンプル1は強制劣化試験後も結晶型を保つのに反して、比較サンプル（1）は別の結晶型に変化している。

実施例2

合成例1で得た本発明のチタニルフタロシアニンE型結晶3部、シリコーン樹脂（「KR-5240、15%キシレンブタノール溶液」信越化学社製）20部、メチルエチルケトン100部（wt）をサンドグラインダで粉碎分散して分散液を得た。これにエチレングリコール0.5部を添加した。（サンプル2）

同様に合成例2で得た本発明のチタニルフタロシアニンQ1型結晶を使って分散液を得、これにプロピレングリコール0.5部を添加した。（サンプル3）

同様に合成例3で得た本発明のチタニルフタロシアニンQ2型結晶を使って分散液を得、これにプロピレングリコール0.5部を添加した。（サンプル4）

*これら本発明の分散液を実施例1と同様にジオール類を添加していない比較分散液とともに40°Cの恒温ボックスで12週間強制劣化試験をした。この分散液をスライドガラス上に塗布し、X線回折スペクトルを測定した。結果を図7～9に示す。本発明のジオール類を添加した分散液は変化がないのに反してジオール類を添加していない比較分散液では結晶型が変化しつつある

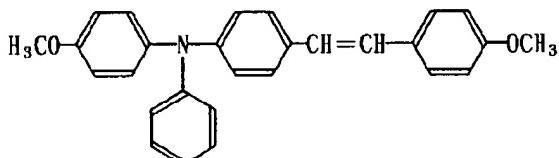
参考例

実施例1の本発明のジオール化合物を添加した分散液と比較のジオール無添加の分散液を電子写真感光体に適用して分散直後と強制劣化試験後に感光体に作成し比較評価した。すなわち、ポリアミド樹脂（「CM8000」東レ社製）をメタノールに溶解させアルミ蒸着ポリエステルベースに塗布して膜厚0.2μmの下引き層を形成した。この上に前述のクロルフリーE型結晶分散液（サンプル1、および比較サンプル（1））を塗布して膜厚0.2μmのキャリア発生層を形成した。一方、下記キャリア輸送物質（1）1部とポリカーボネート樹脂（「ユーピロンZ200」三菱瓦斯化学社製）2部（wt）およびシリコーンオイル（「KF-54」信越化学社製）0.01部を1,2-ジクロルエタン15部（wt）に溶し、これを前記のキャリア発生層上にブレード塗布して乾燥膜厚25μmのキャリア輸送層を形成し感光体を作った。

【0019】

【化1】

キャリア輸送物質（1）



【0020】分散直後作成の感光体、感光体サンプル1、感光体比較サンプル1とする。
【0021】評価………それぞれのサンプルをベーパアナライザEPA-8100（川口電気社製）を用いて評価した。-80μAの放電条件で5秒間帯電し、帯電直後の表面電位[Va]、5秒間暗中放置後の表面電位[V

*i]、表面照度が2（lux）になるように露光し、表面電位が-600Vから-100Vになるまでの露光量[E1/6(lux.s.ec)]を求めた。さらに式：D = (Va - Vi) / Va × 100により暗所における電位の減衰率[D(%)]を求めた。結果を次ぎに示す。

【0022】

| | Va | E1/6 | D |
|--------------------|------|------|------|
| 感光体サンプル1 分散直後作成 | 1560 | 0.85 | 5.2% |
| 比較感光体サンプル1 分散直後作成 | 1540 | 0.80 | 5.2% |
| 感光体サンプル1 強制劣化試験後 | 1550 | 0.86 | 5.1% |
| 比較感光体サンプル1 強制劣化試験後 | 1510 | 0.95 | 9.0 |

隣接ジオール化合物を添加した本発明の分散液は分散直後も強制劣化試験後も電子写真性能がほとんど変化しないのに反し、ジオール化合物を添加していない比較分散液では加速劣化試験の後、Dが大幅に増えてくる。

【0023】

【発明の効果】本発明によって、感度がよく、かつ湿度 50

依存性の少ないチタニルフタロシアニン結晶の安定な塗布液が提供でき、もってコストの安い感光体を提供する事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の合成に用いる粗TiOPcのX線回折スペクトル図

7

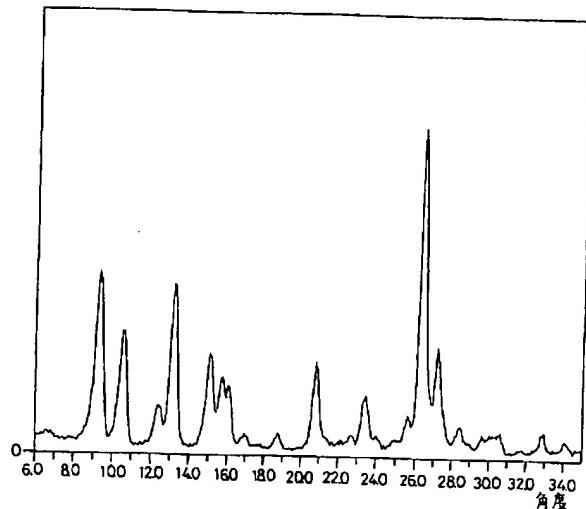
- 【図2】粗T_iOPcより得られたT_iOPc-アモルファスのX線回折スペクトル図
 【図3】E型T_iOPc結晶のX線回折スペクトル図
 【図4】Q1型T_iOPc結晶のX線回折スペクトル図
 【図5】Q2型T_iOPc結晶のX線回折スペクトル図
 【図6】サンプル1及び比較サンプル(1)の生試料及び強制劣化試料のX線回折スペクトル図

*

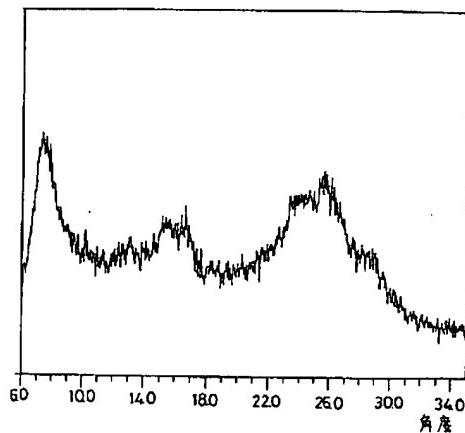
8

- * 【図7】サンプル2及び比較サンプル(2)の生試料及び強制劣化試料のX線回折スペクトル図
 【図8】サンプル3及び比較サンプル(3)の生試料及び強制劣化試料のX線回折スペクトル図
 【図9】サンプル4及び比較サンプル(4)の生試料及び強制劣化試料のX線回折スペクトル図

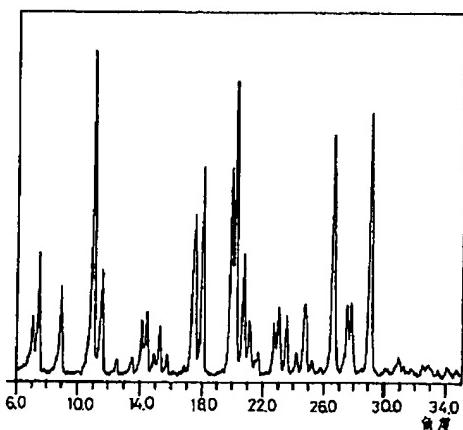
【図1】



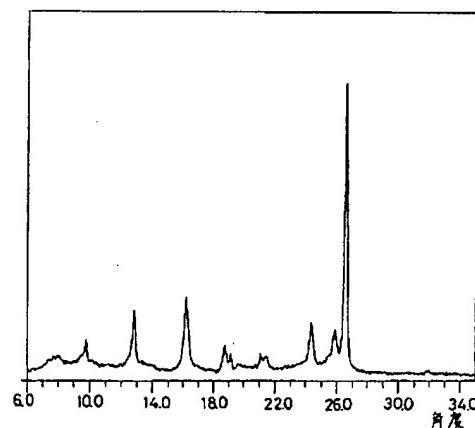
【図2】



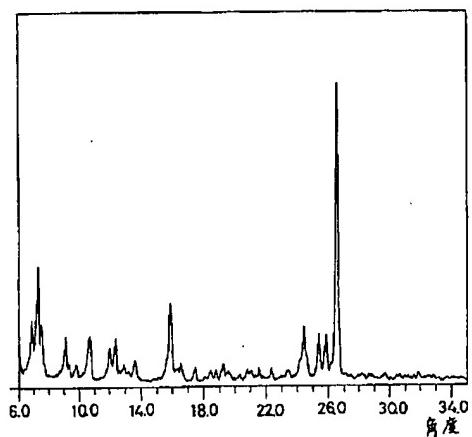
【図3】



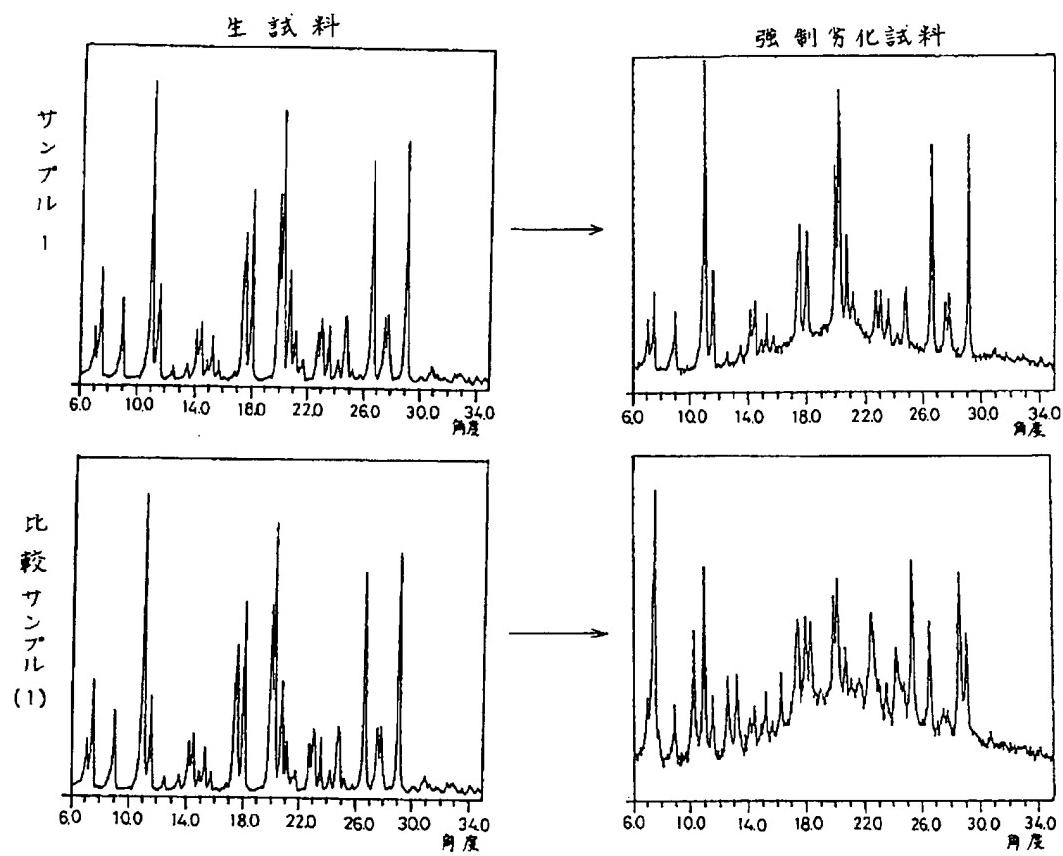
【図4】



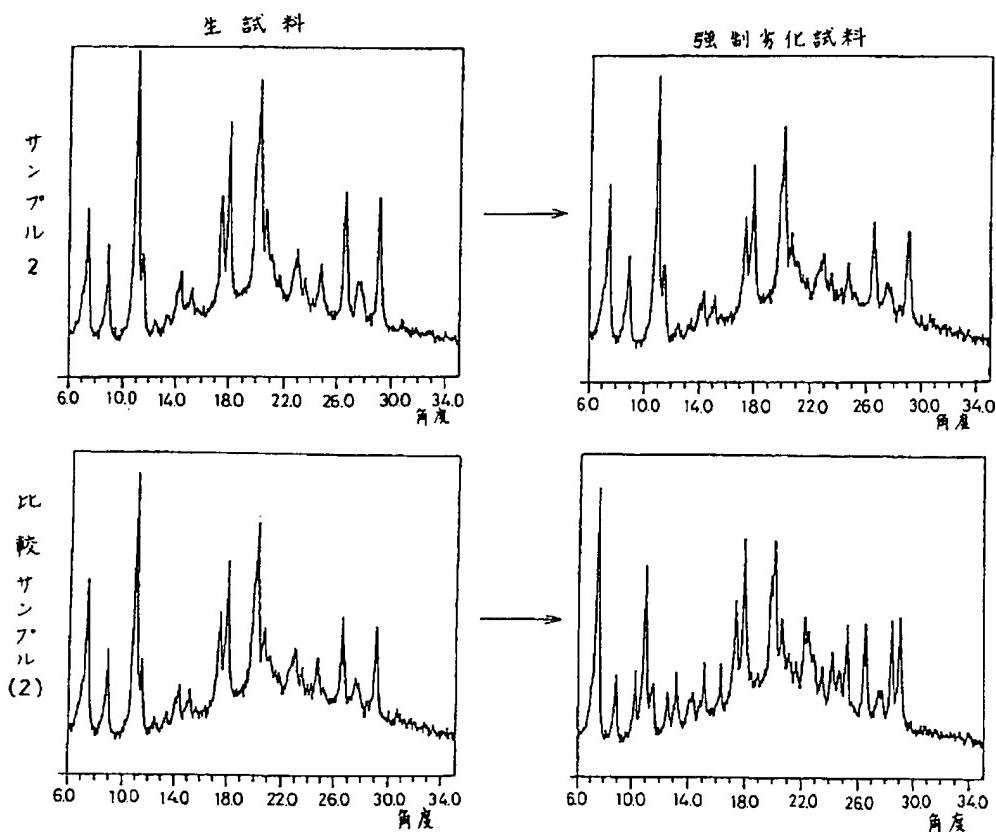
【図5】



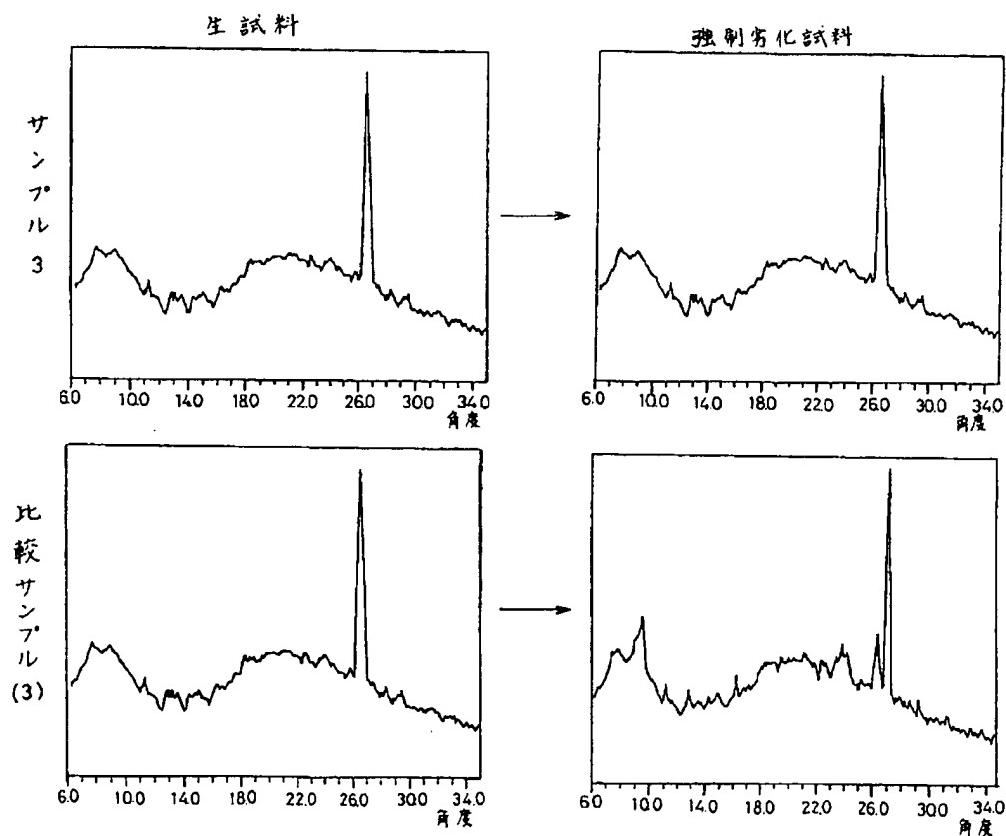
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

